

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-277340

(43) 公開日 平成9年(1997)10月28日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 29 C 47/00			B 29 C 47/00	
45/17			45/17	
C 08 L 23/02	L C K		C 08 L 23/02	L C K
31/04	L D J		31/04	L D J
// B 29 K 23:00				

審査請求 未請求 請求項の数 6 FD (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-115823	(71) 出願人	000004101 日本合成化学工業株式会社 大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号 梅田スカイビル タワーイースト
(22) 出願日	平成8年(1996)4月11日	(72) 発明者	山本 友之 大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合 成化学工業 中央研究所内
		(72) 発明者	豊住 政彦 大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合 成化学工業 中央研究所内
		(72) 発明者	北 康司 大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合 成化学工業 中央研究所内

## (54) 【発明の名称】 パージング剤

## (57) 【要約】

【課題】 溶融成形機の樹脂流路内の金属表面に密着した残存樹脂を速やかに排出でき、しかも被バージ樹脂を再度流路内に投入した場合でも、パージング剤の残存が無く、製品ロスを大幅に少なくすることができるパージング剤を提供すること。

【解決手段】 非水性熱可塑性樹脂(A)と親水性熱可塑性樹脂(B)とからなり、その配合重量比(A)/(B)が100/0~30/70で、かつ(A+B)100重量部に対して被バージ樹脂の可塑剤(C)を0.01~40重量部含有してなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 疎水性熱可塑性樹脂(A)と親水性熱可塑性樹脂(B)とからなり、その配合重量比(A)/(B)が100/0~30/70で、かつ(A+B)100重量部に対して被バージ樹脂の可塑剤(C)を0.01~40重量部含有してなることを特徴とするバージング剤。

【請求項2】 疎水性熱可塑性樹脂(A)がポリオレフィン系樹脂であることを特徴とする請求項1記載のバージング剤。

【請求項3】 親水性熱可塑性樹脂(B)がエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリビニルアルコール、ポリアミド系樹脂のいずれか1種以上であることを特徴とする請求項1または2記載のバージング剤。

【請求項4】 被バージ樹脂の可塑剤(C)がアルコール類、芳香族スルホンアミド類、長鎖脂肪酸アミド類、オキシ安息香酸エステル類、尿素、廃糖蜜のいずれか1種以上であることを特徴とする請求項1~3いずれか記載のバージング剤。

【請求項5】 アルコール類が多価アルコールまたは糖アルコールであることを特徴とする請求項4記載のバージング剤。

【請求項6】 被バージ樹脂(D)がエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリビニルアルコール、ポリアミド系樹脂のいずれか1種以上であることを特徴とする請求項1~5いずれか記載のバージング剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、押出成形機内におけるエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(以下、EVOHと略記する)、ポリビニルアルコール(以下、PVAと略記する)、ポリアミド系樹脂(以下、PAと略記する)等の樹脂のバージング剤に関し、更に詳しくは、押出機内において溶融流路内に残存する該樹脂を速やかに押出し、かつ再度該樹脂を流路内に導入した時、バージング剤の残存による異物、筋等の製品不良が大幅に改善されたバージング剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、EVOH、PVA、PA等の樹脂は、ガスバリヤー性に優れているため、食品等の包装用フィルムや容器などに成形されて使用されている。しかしながら、かかる成形時において、該樹脂を長時間にわたって溶融押出成形を行う場合、該樹脂が樹脂流路内に滞留して、ゲル化、劣化、分解などが生じて製品中にスジが発生したり、ゲル、ブツの混入が起こり製品不良を生じたり、更には、溶融押出装置の運転を停止した後再起動する場合、樹脂流路内に存在する該樹脂のゲルおよび分解物が長時間にわたり排出されるために、正常な製品を得るのに膨大な時間と製品ロスをもたらす結果となる。

【0003】これらの問題点を解決する為に、長時間運転中にゲル、スジ、ブツなどの異常が発生した場合や運転を停止する場合に、高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、ポリスチレン(PS)、ポリプロピレン(PP)などをバージング剤(バージ樹脂)として用いて、樹脂流路内をかかるバージング剤で置換(バージ)する方法がとられている。

【0004】更に、バージの時間を短縮する為に、EVOH、PVA、PA等の被バージ樹脂よりも粘度の高いバージング剤を使用したり、押出温度を下げたり、吐出量を増やすなどの方法が採られているが、多量のバージング剤を要したり、操作が繁雑である等の問題を抱えている。被バージ樹脂よりも粘度の高いバージング剤を使用すると被バージ樹脂からバージング剤への置換時間は短縮されるが、逆にバージング剤から被バージ樹脂へ置換する時にバージング剤を原因とするゲル、ブツの発生が長期間にわたり続き製品ロスを大きくしている。これを改善する為に、バージング剤から被バージ樹脂への置換時に、段階的に粘度の低いバージング剤に切替えていく手法や、押出温度を変える等の操作が行われているが、操作が繁雑であり、時間の損失も大きいという問題があった。

【0005】そこで、EVOH用のバージング剤として、バージング剤から被バージ樹脂に置換した時や溶融押出装置の停止後再起動した時に、ゲル、ブツ、スジが短時間に無くなり製品化時間の短縮目的として、特開平1-178545号公報にはEVOHにポリアミド/ポリエーテル共重合体、ポリエステル/ポリエーテル共重合体、ポリアミド/ポリエステル/ポリエーテル共重合体等をブレンドしたバージング剤が、また特開平5-279518号公報にはポリオレフィンあるいはポリオレフィン(/EVOHブレンド物)に2族金属塩を配合したバージング剤が、更に特開平5-269754号公報にはある特定の溶融粘性指数(メルトイインデックス)を満たすEVOH等の樹脂からなるバージング剤が、それぞれ開示されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の特開平1-178545号公報開示のバージング剤は、EVOHとポリアミド系エラストマーを用いているためバージング剤そのものの安定性が悪くバージング中においてもゲルやブツ等の異物が発生する恐れがあり、また特開平5-279518号公報開示のバージング剤は、本発明者が詳細に検討したところ、バージング後の押出機内(金属表面)に僅かながらもバージング剤の残留が認められ、上記同様異物発生につながる恐れがあり、更に特開平5-269754号公報開示のバージング剤は加熱時の粘度が低い(300分加熱後に非常に低粘度となる)ため異臭発生の原因となり製品に臭いが付く恐れ

があり好ましくないという問題点を有していい。

【0007】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者はかかる問題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、疎水性熱可塑性樹脂（A）と親水性熱可塑性樹脂（B）とからなり、その配合重量比（A）／（B）が100／0～30／70で、かつ（A+B）100重量部に対して被バージ樹脂の可塑剤（C）を0.01～40重量部含有してなるバージング剤が、バージング時間の短縮と製品ロスの低減することができ、更には熱安定性も良好で異臭発生の恐れもなく、より効果的なバージを行えることを見いだして発明を完成するに至った。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明について具体的に説明する。本発明に使用される疎水性熱可塑性樹脂（A）としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂等が挙げられ、好適にはポリオレフィン系樹脂が用いられる。かかるポリオレフィン系樹脂としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、（直鎖状）低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、酢酸ビニルやアクリル酸エステル或いはブテン、ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンなどの $\alpha$ -オレフィン類を共重合したポリエチレン、ポリプロピレンホモポリマー、エチレンをグラフト共重合したポリプロピレン、4-メチル-1-ペンテンなどの $\alpha$ -オレフィン類を共重合したポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン及び上記ポリオレフィンに不飽和カルボン酸やその酸無水物、ビニルシラン系化合物、エポキシ基含有化合物等を共重合或いはグラフト重合してなる変性ポリオレフィン系樹脂などが挙げられ、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン類が好適に用いられ、かかるポリオレフィン系樹脂のM I（メルトイデックス、190℃、2160g荷重時の測定値）は被バージ樹脂のM I（同上、以下同様）との関係で一概に断言できないが、0.1～80g/10分が好ましく、更には0.2～70g/10分で、かかるM Iが0.1g/10分未満では溶融押出成形性が不充分となり、逆に80g/分を越えると被バージ樹脂を排出する性能が低下して好ましくない。また、親水性熱可塑性樹脂（B）としては、EVOH、PVA、PA等が用いられる。

【0009】かかるEVOHはエチレン含有量15～70モル%、好適には20～60モル%、ケン化度は90%以上、好適には95%以上のものが用いられ、エチレン含有量が15モル%未満では溶融押出成形が困難となり、逆に70モル%を越えると可塑剤（C）を保持する性能が低下して好ましくない。又ケン化度が90%未満ではEVOHの熱安定性が悪くなり好ましくない。かかるEVOHは更に少量のプロピレン、イソブテン、 $\alpha$ -オクテン、 $\alpha$ -ドデセン、 $\alpha$ -オクタデセン等の $\alpha$ -オ

レフィン、不飽和カルボン酸又はその塩・部分アルキルエステル・完全アルキルエステル・ニトリル・アミド・無水物、不飽和スルホン酸又はその塩等のコモノマーを含んでいても差支えない。

【0010】また、PVAは、溶融押出成形可能なものであれば特に限定されず、変性PVAや特定の添加剤を含有するPVA等を挙げることができ、変性PVAの例としては、オキシアルキレン基含有PVA系樹脂が挙げられる。かかるオキシアルキレン基含有PVA系樹脂のオキシアルキレン基含有量は1～60重量%、好ましくは2～50重量%、特に好ましくは3～40重量%であり、1重量%未満であると押出成形性の低下等の問題があり、逆に60重量%を越えると熱安定性が悪くなり好ましくない。ポリオキシアルキレン基の平均縮合度は3～100であり、平均縮合度が3未満のものは、押出成形性の点で劣り、又オキシアルキレン基を導入する際の工業的生産性の低下等の問題点があり、平均縮合度が100より多くなると押出成形性の低下等の問題点が生じ、好ましくは3～50、特に好ましくは5～30である。尚、ここで言う平均縮合度とは、下記化1、化2で示される化学式中のnを示す。

【0011】

【化1】 $\text{CH}_2=\text{CR}_0-\text{CH}_2-\text{O}-(-\text{CHR}_1-\text{CHR}_2\text{O}-)_n-\text{X}$

(ここで、XはH又は $-\text{C}-\text{R}_3$ 又は $\text{R}_3$ )  
||  
O

但し、 $\text{R}_0$ 、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ は水素又はアルキル基を示す。

【化2】

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-(-\text{CHR}_1-\text{CHR}_2\text{O}-)_n-\text{X}$

(ここで、XはH又は $-\text{C}-\text{R}_3$ 又は $\text{R}_3$ )  
||  
O

但し、 $\text{R}_0$ 、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ は水素又はアルキル基を示す。

【0012】オキシアルキレン基含有PVA系樹脂における脂肪酸ビニルエステル単位のケン化度は60～100モル%であり、60モル%未満では熱安定性の低下がみられ好ましくない。また、添加剤を含有するPVAの例として、水あるいは多価アルコール（エチレングリコール、1,2-ブロバンジオール、1,3-ブロバンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、グリセリン、プロピレングリコール、ポリエチレンオキサイド等）などの添加剤が含有されたPVAを挙げることができ、その含有量としては0.1～50重量%が好ましく、更には0.2～40重量%が好ましい。かかる含有量が0.1重量%未満では溶融押出成形が不可能であり、逆に50重量%を越えると粘度低下が著しくなって好ましくない。

【0013】これらの変性PVAならびに添加剤を含有するPVAに用いられるPVAの平均重合度は100～3000が好ましく、更には300～2000が好ましい。又ケン化度は80～100モル%が好ましく、更には90～100モル%が好ましい。またこれらのPVAは共重合成分としてα-オレフィン（エチレン、プロピレン、長鎖α-オレフィン等）、エチレン性不飽和カルボン酸系モノマー（アクリレート、メタクリレート、アクリロニトリル、塩化ビニル、ビニルエーテル等）を30モル%程度以下であれば含んでもよい。

【0014】更に、PAとしては、ポリカブラミド（ナイロン-6）、ポリ-ω-アミノヘプタン酸（ナイロン-7）、ポリウニデンカウアミド（ナイロン11）、ポリラウリンラクタム（ナイロン-12）、ポリエチレンジアミンジパミド（ナイロン-2, 6）、ポリテトラメチレンジパミド（ナイロン-4, 6）、ポリヘキサメチレンジパミド（ナイロン-6, 6）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン-2, 10）、ポリヘキサメチレンドセカミド（ナイロン-6, 12）、ポリオクタメチレンジパミド（ナイロン-8, 6）、ポリテカノメチレンジパミド（ナイロン-10, 6）、ポリドデカメチレンセバカミド（ナイロン-10, 8）、あるいは、カプロラクタム/ラウリンラクタム共重合体（ナイロン-6/12）、カプロラクタム/ω-アミノノナン酸共重合体（ナイロン-6/9）、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアミンジペート共重合体（ナイロン-6/6, 6）、ラウリンラクタム/ヘキサメチレンジアミンジペート共重合体（ナイロン-12/6, 6）、ヘキサメチレンジアミンジペート/ヘキサメチレンジアミンセバケート共重合体（ナイロン-6, 6/6, 10）、エチレンジアミンジペート/ヘキサメチレンジアミンジペート共重合体（ナイロン-2, 6/6, 6）、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアミンジペート/ヘキサメチレンジアミンセバケート共重合体（ナイロン-6, 6/6, 10）などが挙げられ、更には、非晶質ポリアミド、重締合体も用いられる。

【0015】また、脂肪族ジアミンと芳香族ジカルボン酸の重締合により得られるPAも用いることができ、かかる脂肪族ジアミンとしては、たとえばヘキサメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2-メチルペントメチレンジアミン、ビス-(4-アミノヘキシル)-メタン、2, 2-ビス-(4-アミノヘキシル)-イソプロピリジン、1, 4-(1, 3)-ジアミノシクロヘキサン、1, 5-ジアミノベンタノン、1, 4-ジアミノブタン、1, 3-ジアミノプロパン、および2-エチルジアノブタンなどが挙げられ、これらのジアミンは、一種またはそれ以上を同時に用いることができる。また、芳香族ジカルボン酸としては、たとえばイソフタール酸、テレフタール酸、アルキル置換

イソフタール酸、アルキル置換テレフタール酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸などが挙げられる。これらのジカルボン酸は、一種またはそれ以上を同時に用いることができる。

【0016】上記の疎水性熱可塑性樹脂（A）と親水性熱可塑性樹脂（B）との配合重量比は疎水性熱可塑性樹脂（A）/親水性熱可塑性樹脂（B）=100/0～30/70で、好ましくは100/0～35/65、更には好ましくは100/0～40/60である。かかる

（A）/（B）が30/70を越えると該混合樹脂組成物が樹脂流路内に付着して好ましくない。本発明においては、上記の疎水性熱可塑性樹脂（A）と親水性熱可塑性樹脂（B）に、更に被バージ樹脂の可塑剤（C）を含有させることを最大の特徴とするもので、かかる可塑剤（C）は、被バージ樹脂に対して可塑化効果のある可塑剤となり得るものであれば特に限定されない。即ち被バージ樹脂に対して、その添加により被バージ樹脂の融点を3°C以上（好ましくは50～5°C）低下させることができる化合物を意味するものである。

【0017】かかる可塑剤（C）としては、例えば被バージ樹脂がEVOHやPVAの時にはメタノール、エタノール、プロパンノール、ブタノール、ペンタノール等のアルコールやエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 5-ヘキサンジオール、1, 3, 6-ヘキサントリオール、1, 3, 5-ヘキサントリオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ステアリン酸ペンタエリスリトール、アジピン酸ペンタエリスリトール、ビロリドンカルボン酸ジペンタエリスリトール、グルタミン酸ジペンタエリスリトール、無水マレイン酸変性ウッドロジンベンタエリスリトール等の多価アルコールやソルビット、マンニット、ズルシット等の糖アルコールなどのアルコール類が挙げられ、更にはN-エチル-ο, p-トルエンスルホンアミド、ο, p-トルエンスルホンアミド、N-シクロヘキシル-p-トルエンスルホンアミド等の芳香族スルホンアミド類や尿素、廃糖蜜、ポリエチレンオキサイゾリン、ポリビニルビロドン、ポリビニルホルムアルデヒドなどが挙げられ、中でもグリセリンやソルビットが有用であり、また、被バージ樹脂がPAの時には、ラウラミド等の長鎖脂肪酸アミド類、N-エチル-トルエンスルホンアミド、N-ブチル-トルエンスルホンアミド、ο, p-トルエンスルホンアミド等の芳香族スルホンアミド類、オキシ安息香酸オクチル等のオキシ安息香酸エステル類やその他のオキシ基含有フタル酸エステル化合物などが挙げられ、中でもラウラミド、ο, p-トル

ルエンスルホンアミド、オキシ安息香酸オクチルが有用である。

【0018】かかる可塑剤(C)の添加量は(A)と(B)の合計100重量部に対して0.1~40重量部、好ましくは0.2~35重量部、更に好ましくは0.3~30重量部で、かかる可塑剤(C)の添加量が0.1重量部未満であると樹脂流路内に付着した被バージ樹脂を排出する効果がなく実用的でなく、また可塑剤の添加量が40重量部を超えるとバージング剤の溶融粘度が下がりすぎて樹脂流路内の被バージ樹脂を排出できず不適である。かかる(A)~(C)各成分の配合(混合)順序は特に限定されず、任意に行なうことができるが、好ましくは、疎水性熱可塑性樹脂(A)、親水性熱可塑性樹脂(B)及び該可塑剤(C)をそのまま或いは射出成形機又は押出成形機に一括供給してバージング剤とする方法や疎水性熱可塑性樹脂(A)に親水性熱可塑性樹脂(B)と該可塑剤(C)の混合物を押出成形機に供給してペレット化を行う方法等が採用される。

【0019】本発明のバージング剤には、必要に応じて、ヒンダードフェノール、あるいはヒンダードアミン類等の熱安定剤、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、シリカ、酸化チタン、炭酸カルシウム等の金属塩、無機物の粉末類、金属セッケン、シリコン系、弗素系脂肪酸エステル、アミド系滑剤、顔料、発泡剤、界面活性剤などを本発明の効果を阻害しない範囲内で添加することができる。本発明のバージング剤でバージされる被バージ樹脂(D)としてはEVOH、PVA、PAの何れであってもよく、かかるEVOHは上記の親水性熱可塑性樹脂(B)に記載のEVOHの中から選ばれるが、使用にあたっては、同一のエチレン含量、ケン化度のEVOHを使用してもよいし、異なるものを使用してもよい。更にPVA及びPAについても同様である。

【0020】かかる被バージ樹脂(D)と親水性熱可塑性樹脂(B)は同一の種類の方が短時間でバージを行うことができる点では好ましい。すなわち、被バージ樹脂(D)がEVOHなら親水性熱可塑性樹脂(B)もEVOH、被バージ樹脂(D)がPVAなら親水性熱可塑性樹脂(B)もPVA、被バージ樹脂(D)がPAなら親水性熱可塑性樹脂(B)もPAを用いることが好ましい。本発明のバージング剤が使用される溶融押出装置に関しては特に限定されるものでなく、一軸押出機、二軸押出機が使用され、また単層フィルム押出機、単層インフレ押出機、射出成形機、多層押出機、多層インフレ押出機、多層プロー成形機、共押出射出成形機なども使用される。

【0021】バージング剤の使用方法に関しては、通常被バージ樹脂(D)が押出機ホッパー内から無くなつた後バージング剤を投入する。投入量は被バージ樹脂(D)の滞留量の6~30倍程度投入する。このとき、スクリュー回転数を増加させたり、押出温度を変更して

もよい。バージ終了後、被バージ樹脂(D)に直接切替えたり、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエスチル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等の他の樹脂に切替えることができる。また、バージ終了後、押出機を降温停止し、引き続き被バージ樹脂(D)で再起動する場合、バージング剤がホッパー内から無くなつたあと被バージ樹脂(D)を投入する。このときも、スクリュー回転数を増加させたり、押出温度を変更してもよい。再起動の時、元の被バージ樹脂(D)以外にも、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエスチル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等の他の樹脂に切替えることができる。

#### 【0022】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明の方法を具体的に説明する。なお、以下「%」とあるのは、特にことわりのない限り、重量基準を意味する。

#### 実施例1

疎水性熱可塑性樹脂(A)として直鎖状低密度ポリエチレン(出光ポリエチレン-L 0434、190℃、2160gでのMI=4g/10分)、親水性熱可塑性樹脂(B)としてはEVOH(エチレン含有量32モル%、ケン化度99.6モル%、230℃、2160gでのMI=3g/10分)を(A)/(B)=90/10(重量比)でブレンドし、(A)と(B)の合計量100重量部に対してEVOHの可塑剤(C)としてグリセリンを5重量部混合した。この混合物を二軸押出機(プラスチック工学研究所製 BT-30-S2-42-L)に供給して供給部=180℃、圧縮部=210℃、計量部=210℃で押出することによりペレット状の本発明のバージング剤を得た。

【0023】かかるバージング剤の評価を以下の要領で行った。被バージ樹脂(D)としてEVOH(上記と同じ)を単軸押出機(L/D=28)とダイ幅100mmのフィッシュテールダイを取り付けたプラベンダー社製プラスチコーダー(PLE331)を用いて、供給部=200℃、圧縮部=230℃、計量部=230℃、ダイ温度=230℃で30分時間押出した。その後、同じ条件で上記のバージング剤を30分間流した後ダイを解体し、ダイ内の金属表面への被バージ樹脂の付着状況

(I)を目視観察した。別途上記と同じ条件でEVOHを30分時間押出した後、同じ条件でバージング剤を30分間流した後、押出機を停止し、半日後に同一条件で再起動を行い、バージング剤から被バージ樹脂へと切替えを行い、被バージ樹脂のフィルム外観の評価として再起動後30分経過した時のフィルムを採取し、5×10cmの大きさのフィルム中に存在するゲルの数(II)を数えた。更にフィッシュテールダイ表面へのバージング剤の付着状況(III)についても目視観察を行った。

尚、評価基準は以下の通り。

【0024】[ダイ内の金属表面の樹脂付着状況

## 【(I)】

- ◎ --- 殆ど被バージ樹脂の付着が見られない。
- --- 僅かではあるが、被バージ樹脂の付着が見られる。
- × --- かなりの被バージ樹脂の付着が見られる。

【フィルム中に存在するゲルの数 (II)】

- ◎ --- 0~1個
- --- 2~4個
- △ --- 5~9個
- × --- 10個以上

## 【フィッシュテールダイ表面への樹脂付着状況 (II)】

- ◎ --- 殆どバージング剤の付着が見られない。
- --- 僅かではあるが、バージング剤の付着が見られる。
- × --- かなりのバージング剤の付着が見られる。

## 【0025】実施例2

実施例1において、被バージ樹脂(D)をエチレン含有量29モル%、ケン化度99.6モル%、230°C、2160gでのM I = 3 g / 10分のEVOHに変更した以外は同様に行って評価をした。

## 実施例3

実施例1において、グリセリン添加量を0.5重量部にした以外は実施例1と同様に行って、同様に評価をした。

## 実施例4

実施例1において、グリセリン添加量を20重量部にした以外は実施例1と同様に行って、同様に評価をした。

## 【0026】実施例5

実施例1において、グリセリンの代わりにソルビトールを5重量部添加した以外は同様に行って、同様に評価をした。

## 実施例6

実施例1において、グリセリンの代わりに重合度600のポリエチレングリコールを5重量部添加した以外は実施例1と同様に行って、同様に評価をした。

## 実施例7

実施例1において、(A) / (B)の配合重量比を70 / 30にした以外は実施例1と同様に行って、同様に評価をした。

## 【0027】実施例8

実施例1において、(A) / (B)の配合重量比を50 / 50にした以外は実施例1と同様に行って、同様に評価をした。

## 実施例9

実施例1において、(A) / (B)の配合重量比を10 / 0とした以外は実施例1と同様に行って、同様に評価をした。

## 実施例10

実施例1において疎水性熱可塑性樹脂(A)を低密度ポ

リエチレン(三菱化学(株)製、LF625H、190°C、2160gでのM I = 6 g / 10分)にした以外は実施例1と同様に行って、同様に評価をした。

## 【0028】実施例11

実施例1において、親水性熱可塑性樹脂(B)及び被バージ樹脂(D)をオキシアルキレン基含有PVA系樹脂(オキシアルキレン基含有量25重量%、PVAの重合度500、ケン化度95モル%、230°C、2160gでのM I = 3 g / 10分)に変更した以外は実施例1と同様に行って、同様に評価をした。

## 実施例12

実施例1において、可塑剤(C)をオキシ安息香酸エステルとし、親水性熱可塑性樹脂(B)及び被バージ樹脂(D)をナイロン6 / 66共重合体(三菱化学(株)製、Novamid EN220)に変更した以外は実施例1と同様に行って、同様に評価をした。

## 【0029】比較例1

実施例1において、(A) / (B)の配合重量比を20 / 80とした以外は実施例1と同様に行って、同様に評価をした。

## 比較例2

実施例1において、疎水性熱可塑性樹脂(B)を無添加とした以外は実施例1と同様に行って、同様に評価をした。

## 比較例3

実施例1において、可塑剤(C)の添加量を50重量部とした以外は実施例1と同様に行って、同様に評価をした。

## 【0030】比較例4

実施例1において、可塑剤(C)を無添加とした以外は実施例1と同様に行って、同様に評価をした。

## 比較例5

バージング剤として、低密度ポリエチレン(出光ポリエチレン-L 0134、190°C、2160gでのメルトインデックス=1 g / 10分)のみを使用して実施例1と同様に行って、同様に評価をした。実施例及び比較例の評価結果を表1に示す。

## 【0031】

## 【表1】

	評価 (I)	評価 (II)	評価 (III)
実施例 1	○	○	○
〃 2	○	○	○
〃 3	○	○	○
〃 4	○	○	○
〃 5	○	○	○
〃 6	○	○	○
〃 7	○	○	○
〃 8	○	○	○
〃 9	○	○	○
〃 10	○	○	○
〃 11	○	○	○
〃 12	○	○	○
比較例 1	×	×	○
〃 2	×	×	○
〃 3	×	○	○
〃 4	×	×	×
〃 5	○	×	×

註) 評価 (I) ~ (III) は実施例 1 中の評価項目 (I)

~ (III) を意味する。

### 【0032】

【発明の効果】本発明のバージング剤は、被バージ樹脂の可塑剤を配合しているため、EVOH、PVA、PAのような親水性熱可塑性樹脂を溶融成形する装置において樹脂流路内の金属表面に密着した残存樹脂を速やかに排出でき、しかもEVOH、PVA、PAを再度流路内に投入した場合でも、バージング剤の残存が無く、製品ロスを大幅に少なくすることができる。

### 【手続補正書】

【提出日】平成8年5月24日

#### 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の特開平1-178545号公報開示のバージング剤は、EVOHとポリアミド系エラストマーを用いているためバージング剤そのものの安定性が悪くバージング中においてもゲルやブツ等の異物が発生する恐れがあり、また特開平5-279518号公報開示のバージング剤は、本発明者が詳細に検討したところ、バージング後の押出機内（金属表面）に僅ながらもバージング剤の残留が認められ、上記同様異物発生につながる恐れがあり、更に特開平5-269754号公報開示のバージング剤は加熱時の粘度が低い（300分加熱後に非常に低粘度となる）ため異臭発生の原因となり製品に臭いが付く恐れがあり好ましくないという問題点を有している。

#### 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】オキシアルキレン基含有PVA系樹脂における脂肪酸ビニルエステル単位のケン化度は60~100モル%であり、60モル%未満では熱安定性の低下が

みられ好ましくない。また、添加剤を含有するPVAの例として、多価アルコール（エチレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、グリセリン、プロピレングリコール、ポリエチレンオキサイド等）などの添加剤が含有されたPVAを挙げることができ、その含有量としては0.1~50重量%が好ましく、更には0.2~40重量%が好ましい。かかる含有量が0.1重量%未満では溶融押出成形が不可能であり、逆に50重量%を越えると粘度低下が著しくなって好ましくない。

#### 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】かかる可塑剤（C）の添加量は（A）と（B）の合計100重量部に対して0.01~40重量部、好ましくは0.2~35重量部、更に好ましくは0.3~30重量部で、かかる可塑剤（C）の添加量が0.01重量部未満であると樹脂流路内に付着した被バージ樹脂を排出する効果がなく実用的でなく、また可塑剤の添加量が40重量部を越えるとバージング剤の溶融粘度が下がりすぎて樹脂流路内の被バージ樹脂を排出できず不適である。かかる（A）~（C）各成分の配合（混合）順序は特に限定されず、任意に行うことができるが、好ましくは、疎水性熱可塑性樹脂（A）、親水性熱可塑性樹脂（B）及び該可塑剤（C）をそのまま或い

(8)

特開平9-277340

は射出成形機又は押出成形機に一括供給してパージング剤とする方法や疎水性熱可塑性樹脂（A）に親水性熱可塑性樹脂（B）と該可塑剤（C）の混合物を押出成形機に供給してペレット化を行う方法等が採用される。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】比較例1

実施例1において、(A)／(B)の配合重量比を20

／80とした以外は実施例1と同様に行って、同様に評価をした。

比較例2

実施例1において、疎水性熱可塑性樹脂（A）を無添加とした以外は実施例1と同様に行って、同様に評価をした。

比較例3

実施例1において、可塑剤（C）の添加量を50重量部とした以外は実施例1と同様に行って、同様に評価をした。

---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

B 29 K 29:00

C 08 K 5:05

5:10

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**